

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271399

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>C30B 29/06  
15/04

識別記号

502 H 8216-4G

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-62248

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71)出願人 000111096

ニッテツ電子株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番2号

(72)発明者 山内 剛

山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵  
株式会社光製鐵所内

(72)発明者 中居 克彦

山口県光市大字島田3434番地 新日本製鐵  
株式会社光製鐵所内

(74)代理人 弁理士 小堀 益

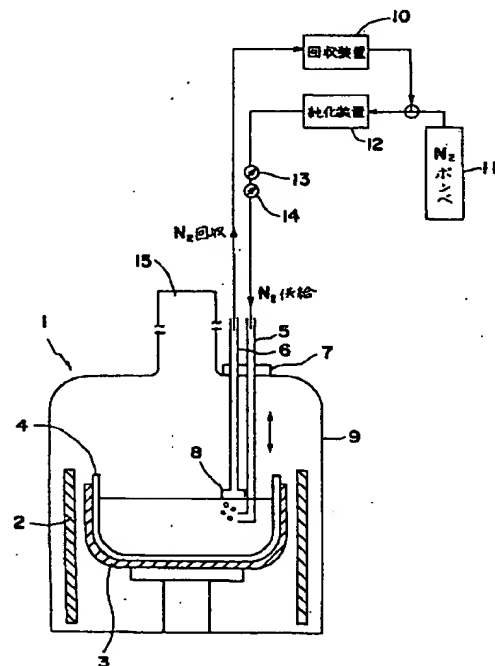
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単結晶引上げ方法及びその装置

(57)【要約】

【目的】 チョクラルスキー法によるSi引上げによる単結晶の育成に際して、Siメルト中への溶解を簡単に行い、しかも、引上げ単結晶中に転位を生じることのない手段の提供。

【構成】 Siメルト中にガス状の窒素を吹込み、Siメルト中に窒素を固溶させる。吹込み自体は比較的簡単に行うことができ、最大溶解量に達したのちでも吹込みガスは泡状となって浮き上がるので、簡単に回収し再利用することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siメルト中に窒素ガスを吹込んで窒素を固溶せしめるに際して、メルト表面から放出される窒素ガスをSiメルト表面直上で回収し、再使用する窒素ドーピング単結晶引上げ方法。

【請求項2】 上下動可能なドーピングガス供給管と、同ガス供給管近傍のメルト表面上方に、浮上ガス回収のためのカバーと同カバーにガス回収装置に連結したガス導出管を連結したドーピングガス回収装置を有する単結晶引上げ装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、窒素ドーピングをしたメルトからのSi単結晶の引上げに関する。

【0002】

【従来の技術】チョクラルスキー法による引上げSi単結晶中に窒素をドーピングさせることによって、単結晶から得られたウエハ中の結晶欠陥又は転位の発生が防げることが知られている。

【0003】特開昭60-251190号公報には、引上げSi単結晶中に窒素をドーピングさせるために、Siメルト中に窒化珪素を添加して窒素を溶解させることが記載されている。しかしながら、Siメルト中に最大に窒素を溶解させようとするれば、固体状の窒化珪素がメルト中に残留し、これが、引上げ単結晶中に巻き込まれて生成した単結晶に転位が発生する。

【0004】また、特開平4-108685号公報には、引上げSi単結晶中に窒素をドーピングするに当たって、メルト中への窒素の溶解をガス供給パイプを用いてN<sub>2</sub>ガスを供給することによって行うことが開示されており、これによって、融液の上向きの流れを生じて重元素が容器の底部に濃化する重力偏析現象が生じることがないとしている。

【0005】しかしながら、同公報に開示されているN<sub>2</sub>ガス吹込みは、吹き込まれたガスの大部分が融液表面から放出され、吹込みガスの融液中への溶解効率が悪く無駄になるばかりではなく、装置周辺がN<sub>2</sub>ガスが富化され、器具の窒化等による設備の劣化が生じるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、チョクラルスキー法による窒素ドーピングSi単結晶引上げに際してのSiメルト中への窒素ガスの吹込みに当たって、窒素のメルト中への溶解効率を上げるための手段を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、Siメルト中に窒素ガスを吹込んで窒素を固溶せしめるに際して、メルト表面から放出される窒素ガスをSiメルト表面直上で回収し、この回収ガスを再使用する単結晶中への窒素

のドーピング方法である。

【0008】本発明に使用する窒素ガスとしては、純窒素ガスの他、容易に分解して窒素を形成するシランガスをも使用できる。

【0009】メルト中への窒素ガスの添加は、単結晶引上げ前に行なった後、単結晶引上げを開始しても良いし、また、単結晶引上げ中であっても良い。

【0010】さらに、本発明の方法を実施するための装置として、上下可動のメルト内に浸漬可能なガス供給管と、同ガス供給管近傍のメルト表面上方に、近傍に浮上ガス回収のためのカバーと同カバーにガス回収装置に連結したガス導出管を連結した回収装置を設けたものを使用できる。

【0011】

【作用】窒素含有ガスの吹込み自体比較的簡単であり、吹込みガスは泡状となって浮き上がるので、簡単に回収し再利用することができ、窒素ガス供給時間でメルト中の窒素濃度を調整する。

【0012】

【実施例】図1は、本発明を適用したチョクラルスキー法による引上げ装置1を示す。

【0013】同図において、2はグラファイト外殻3中に嵌合した石英るつば4の外周に配置した加熱装置を示す。5は石英るつば4中のSiメルトM中にN<sub>2</sub>ガスを吹込むための送入口管である。6は、N<sub>2</sub>ガス送入口管5の近傍に配置され、その下端にメルト中で泡立つN<sub>2</sub>ガスを回収するカバー8を有するN<sub>2</sub>ガス回収管である。送入口管5と回収管6はフランジ7によって、装置壁9に真空シールして取付けられている。N<sub>2</sub>ガス回収管6を経た回収ガスは、貯蔵タンクを有する回収装置10に一旦回収された後、N<sub>2</sub>ポンプ11からの供給ガスと混合され、純化装置12を経て、流量計13と圧力計14によって供給量を調整しつつメルトM中に供給され再利用される。

【0014】この装置を用いて、40kgのメルトM中に、18リットル/分の割合で送入口管5からN<sub>2</sub>ガスを24分間供給した。この供給の過程で回収管6から、16リットル/分の割合で、メルト表面からガスを回収した。回収ガスと、ポンプ11からのガスの混合比は、8:1の割合であり、全使用量は48リットルであった。

【0015】この混合ガスの使用によるメルト中の窒素の含有量は $1.4 \times 10^{18} \text{ atoms/cc}$ であり、N<sub>2</sub>ガスのメルト中への含有利用率は0.1%であった。

【0016】N<sub>2</sub>ガスの供給後、送入口・回収管を取り外したのち、上部開口15から種結晶を下げてメルト中に浸漬し、30kgの単結晶を引き上げた。育成した単結晶中には何等の転位もなく、ドーパされた窒素量は、結晶頭部で0.02ppm、結晶尾部で0.08ppmであって、何れの箇所もウエハに加工したのちの酸化膜耐

圧の劣化防止に十分な量であった。引上げ後の炉内治具には窒化物の形成は認められなかった。

【0017】図2は、上記の要領で、メルト中にN<sub>2</sub>ガスを供給したときの供給時間とメルト中の窒素濃度とSiウエハ中の窒素濃度の関係を示す。

【0018】Siウエハ中の窒素濃度はSiメルト中の窒素濃度に偏析係数(窒素の場合 $k = 7 \times 10^{-4}$ )を乗じる。

【0019】同図において、Xは窒素の固溶限界線を示す。この限界線を超える領域C、つまりSiメルト中の窒素が $6.0 \times 10^{18}$  atoms/cc以上ではメルト中にSi, N<sub>2</sub>が形成し、無転位の単結晶を得ることができないことが判明した。このX以下の領域で、単結晶育成初期において転位の発生もなく引上げを行なうことができる。しかしながら、単結晶育成とともに窒素が偏析して固溶限界を超えるために、引上げ単結晶インゴットに転位が発生することが判明した。メルト40kgから30kgの単結晶を育成する場合、メルト中の窒素濃度限界線YとXとの間の領域Bでは、前述の偏析減少に\*

\*よるメルト中の窒素が固溶限界を超えるために、引上げ単結晶インゴットに転位が発生した。転位の発生がない単結晶を育成するには、窒素濃度はY以下の領域Aになるように、引上げ前のメルト中の窒素濃度を調整しなければならないことが判明した。

【0020】得られた単結晶から作製したSiウエハを用いて200個の円形のMOSダイオードを作製した。MOSダイオードの電極半径は5mmφ、酸化膜厚20nmである。このMOSダイオードに高電圧を印加した場合のリーク電流を測定した。リーク電流が $1 \mu A/cm^2$ の時の印加電圧が8MV/cm以上のMOSダイオードをCモード合格のものとした。このCモード合格のMOSダイオードの個数をウエハ上の全MOSダイオード個数で割った比率をCモード合格率とした。

【0021】表1に単結晶育成速度を1.0~1.5mm/分としたときの単結晶中の窒素のドーピング量とCモード合格率との関係を示した。

【0022】

【表1】

Siウエハ中のN濃度(ppma)	Cモード合格率(%)
0.020 以上	90~100
0.010 ~0.020	80~90
0.006 ~0.010	70~80
0.003 ~0.006	50~70
0.001 ~0.003	30~50
0.001 未満	30

これによって、Siウエハ中の窒素濃度に依存して、Cモード合格率が変化することが判明した。さらに、N濃度が高いほどCモード合格率が高いことが判る。

【0023】

【発明の効果】本発明によって以下の効果を奏する。

【0024】(1)メルト中に窒素ガスの直接吹き込みの際しての吹き込みガスの無駄がなくなり、また、周辺機器への窒化がなくなり、機器寿命が増大する。

【0025】(2)メルトへの窒素の固溶の効率が高くなり、このため、単結晶に窒素を効果的にドーピングさせることができる。

【0026】(3)メルト中に窒素が均一に固溶し、メルト中に重力偏析が生じることがなく高い品位のドーピング単結晶が得られる。

【0027】(4)メルト中に固溶しなかった過剰の窒

素ガスを回収し、循環再使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施態様を示す。

【図2】 メルト中にN<sub>2</sub>ガスを供給したときの供給時間とメルト中の窒素濃度の関係を示す。

【符号の説明】

- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 1 引上げ装置                | 2 加熱装置                 |
| 3 グラファイト外殻             | 4 石英つぼ                 |
| 5 N <sub>2</sub> ガス送入管 | 6 N <sub>2</sub> ガス回収管 |
| 7 取付けフランジ              | 8 回収カバー                |
| 9 装置壁                  | 10 回収装置                |
| 11 N <sub>2</sub> ポンプ  | 12 純化装置                |
| 13 流量計                 | 14 圧力計                 |
| 15 上部開口                |                        |
| M メルト                  |                        |

The diagram illustrates a nitrogen gas supply and recovery system. A main chamber (1) contains a substrate (2) on a stage (3). A central vertical tube (5) is used for gas supply, with a gas inlet (6) and a gas outlet (7). A gas recovery line (8) is also present. The system includes a nitrogen gas source (N<sub>2</sub>ボンベ, 11) connected to a purification device (純化装置, 12) and a recovery device (回収装置, 10). The recovery device is connected to the main chamber (1) via a line (15) and to the purification device (12) via a line (10). The purification device (12) is connected to the main chamber (1) via a line (13) and to the recovery device (10) via a line (14). The main chamber (1) is labeled with a dashed line (1). The substrate (2) is labeled with a dashed line (2). The stage (3) is labeled with a dashed line (3). The gas inlet (6) is labeled with a dashed line (6). The gas outlet (7) is labeled with a dashed line (7). The gas recovery line (8) is labeled with a dashed line (8). The nitrogen gas source (N<sub>2</sub>ボンベ, 11) is labeled with a dashed line (11). The purification device (純化装置, 12) is labeled with a dashed line (12). The recovery device (回収装置, 10) is labeled with a dashed line (10). The line (15) is labeled with a dashed line (15). The line (13) is labeled with a dashed line (13). The line (14) is labeled with a dashed line (14). The main chamber (1) is labeled with a dashed line (1). The substrate (2) is labeled with a dashed line (2). The stage (3) is labeled with a dashed line (3). The gas inlet (6) is labeled with a dashed line (6). The gas outlet (7) is labeled with a dashed line (7). The gas recovery line (8) is labeled with a dashed line (8). The nitrogen gas source (N<sub>2</sub>ボンベ, 11) is labeled with a dashed line (11). The purification device (純化装置, 12) is labeled with a dashed line (12). The recovery device (回収装置, 10) is labeled with a dashed line (10). The line (15) is labeled with a dashed line (15). The line (13) is labeled with a dashed line (13). The line (14) is labeled with a dashed line (14).

Y-axis:  $\text{SiO}_2$  濃度 (ppma)

X-axis:  $\text{N}_2$  ガス供給時間 (分)

Labels: A, A', B, B', C, C', X, X', Y, Y'

Text at bottom:  $\text{N}_2$  ガス 18 L / 分 (1 気圧 normal 使用)

フロントページの続き

(72)発明者 大久保 正道  
山口県光市大字島田3434番地 ニッテツ電  
子株式会社内

(72)発明者 小島 清  
山口県光市大字島田3434番地 ニッテツ電  
子株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**